

(C) WPI/Derwent

XP-002327603

B5

AN - 1976-12022X [07]

A - [001] 012 034 035 037 04- 041 046 047 05- 055 059 231 249 27& 359 435
546 642 679

CPY - MAZN

DC - A13 A17 A91

FS - CPI

IC - B01D0/00 ; C08F0/00 ; C08J0/00

MC - A04-C A04-G01A A10-C03 A10-E01 A12-M

PA - (MAZN) MARUZEN OIL CO LTD

PN - JP50092877 A 19750724 DW197607 000pp

PR - JP19730142696 19731219

XIC - B01D-000/00 ; C08F-000/00 ; C08J-000/00

AB - J50092877 Polyolefins were graft-copolymd. with hydroxystyrenes, and ion exchange gps. were introduced to the hydroxystyrene side chains to prepare ion exchange films. In an example, an ethylene-p-hydroxystyrene graft copolymer film was prepd., immersed in 96% H2SO4 for 10 hrs., and washed to prepare an ion exchanger.

IW - ION EXCHANGE FILM GRAFT ADD ION EXCHANGE GROUP

IKW - ION EXCHANGE FILM GRAFT ADD ION EXCHANGE GROUP

NC - 001

OPD - 1973-12-19

ORD - 1975-07-24

PAW - (MAZN) MARUZEN OIL CO LTD

TI - Ion exchange films - polyolefins graft-copolymd with hydroxystyrenes with subseq addn of ion-exchanging gps



特 許 願

昭和48年12月19日

特許庁長官 青 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 イオン交換膜

2. 発明者 住 所 埼玉県草加市花栗町732番地

氏 名 藤 原 寛

3. 特許出願人 住 所 大阪市南区長堀橋筋1丁目3番地
名 称 (586) 丸善石油株式会社
代表者 官 森 和 夫

4. 代理人 郵便番号 100-0001 住所(店所) 東京都千代田区大塚1丁目5番3号
氏 名 丸善石油株式会社技術開発部内 沢 田 祥 充

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-92877

④ 公開日 昭50.(1975) 7.24

② 特願昭 48-142696

② 出願日 昭48.(1973)12.19

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7433 4A

7188 45

6639 4A

⑤ 日本分類

13(1)F13

26(3)F1

13(1)D43

⑤ Int. Cl²

C08J 5/22

C08F 8/0011

B01D 13/02

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

ポリオレフィンの主鎖にヒドロキシステレン側鎖がグラフトされているグラフト共重合体のヒドロキシステレン側鎖にイオン交換基を導入することによって得られるイオン交換基を有するグラフト共重合体より成るイオン交換膜

3. 発明の詳細な説明

本発明は電気化学的性質および機械的性質、さらに耐久性の優れたイオン交換膜に関する。

ポリヒドロキシステレンをイオン交換膜として用いることは従来から知られている。しかしポリヒドロキシステレンの膜は機械的強度の劣る欠点がある。ポリヒドロキシステレンのイオン交換膜の機械的強度をあげる方法として、たとえば特公昭47-26955号公報記載の方法がある。この方法はポリバラヒドロキシステレンからポリイ

オン交換膜を製造する方法であるが、この方法ではポリ塩化ビニルなどの不活性ポリマーを共用し、かつポリバラヒドロキシステレンを部分的に塩素化して用いることを条件としている。この部分的に塩素化することはイオン交換膜の製造プロセスが煩雑となり、製造コストが高くなるのみならず、ポリヒドロキシステレンの特色である各種の官能基の導入が可能である長点を減ずることになり、好ましくない。

本発明者等は、ポリヒドロキシステレンのイオン交換膜の機械的強度の向上について種々研究した。その結果、ポリオレフィンの主鎖にヒドロキシステレン側鎖がグラフトされているグラフト共重合体がイオン交換膜の基礎高分子母体として好適であつて、該グラフト共重合体は、そのヒドロキシステレン側鎖にスルホン基あるいは第4級アンモニウム基等のイオン交換基を塩和な条件下に導入することができ、イオン交換基を導入した上記グラフト共重合体の膜状物は、良好な電気化学的性質と優れた機械的強度と耐久性を有し、イオ

ン交換膜として使れたものであることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の製法は、ポリオレフィンの主鎖にヒドロキシステレン側鎖がグラフトされているグラフト共重合体のヒドロキシステレン側鎖にイオン交換基を導入することによつて得られるイオン交換基を有するグラフト共重合体より成るイオン交換膜に存する。

本発明のイオン交換膜の基体高分子母体として用いるグラフト共重合体は、各種のポリオレフィンおよびヒドロキシステレンまたはその誘導体より種々の方法で合成されたものを用いることができる。まず、グラフト共重合体の幹となるポリオレフィンとしては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどの脂肪族系重合体、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレンなどの芳香族系重合体、ポリビニルシクロヘキサンなどの脂環式重合体あるいはこれらのオレフィン類の共重合体等が用いられる。これらのポリオレフィンのフィルム状成型品は優れた機械的強度及び耐久

性を有するので包装用のフィルムとして現在使用されており、このようなポリオレフィンを主鎖とし、これにヒドロキシステレンをグラフトしたグラフト共重合体は、ポリオレフィンとヒドロキシステレンとが化学的に結合されているため、機械的強度、耐久性に優れ、さらに各種の化学処理に対しても安定であり、透明でしなやかなヒドロキシステレン単位を有するフィルム状成型品を与える。また、ポリオレフィンにグラフトされるヒドロキシステレンは、パラ体、メタ体あるいはオルソ体の各種異性体のいずれであつてもよく、またこれら各異性体の混合物であつてもよい。

このポリオレフィンの主鎖にヒドロキシステレン側鎖がグラフトされているグラフト共重合体はたとえばポリオレフィンのフィルム状成型品を、真空中、窒素中あるいは空気中で電離性放射線を照射し、次いでヒドロキシステレンモノマーあるいはアシルオキシステレンモノマー、たとえばアセトキシステレンモノマーの溶液中に浸漬し、アシルオキシステレンモノマーの溶液に浸漬した場

合にはさらにグラフトしたアシルオキシステレン側鎖を加水分解してヒドロキシステレン側鎖に変換することによつて得られる。また、ヒドロキシステレンモノマーあるいはアシルオキシステレンモノマーの溶液中にポリオレフィンのフィルム状成型品を浸漬して電離性放射線を照射することによつても（ただし、アシルオキシステレンモノマー溶液を用いた場合には上記例と同様に続いて加水分解処理を行なう。）得ることができる。上記のごとくしてグラフト共重合体を得るにあつては反応条件、たとえば電離性放射線の照射量、反応温度等を選択することによつて任意のグラフト率のグラフト共重合体を得られるが、本発明のイオン交換膜の基体高分子母体として用いるには、グラフト率が5~500%、好ましくは20~200%の範囲のものが適当である。上記のグラフト共重合体の合成例においてはフィルム状のグラフト共重合体を得られるが、粉末状あるいは粒状のポリオレフィンを出発原料として用いて粉末状あるいは粒状のグラフト共重合体を得、それを任意の

フィルム成型方法、たとえばプレス成型法あるいは溶融押し出し法などによつてフィルム状に成型することもできる。

このようにして得られるグラフト共重合体は、均質な任意の大きさのフィルム状成型品を容易に作ることができ、特に均質な大型の膜を製造する方法として前記ポリオレフィンのフィルム状成型品へヒドロキシステレンをグラフトさせる方法は有効な方法である。

フィルム状グラフト共重合体へのスルホン基あるいは第4級アンモニウム基などのイオン交換基の導入は、該グラフト共重合体のスルホン化あるいはマンニツヒ反応による第3級アミノメチル化とそれに続く導入された第3級アミノメチル基の4級化等によつて行なうことができる。たとえばスルホン基の導入は、グラフト共重合体を硫酸の存在下あるいは非存在下で濃硫酸、熱水硫酸、クロルスルホン酸等により通常の方法でスルホン化することによつて行なわれる。この際の溶媒としては、必要に応じてクロロホルム、四塩化炭素等の

ハロゲン化炭化水素、あるいはビリジン、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒、あるいはエーテル、ジオキサン等の溶媒が使用される。また、硫酸銀のごとき触媒を用いてもよい。

また、第4級アンモニウム基の導入は、まずグラフト共重合体を適当な溶媒中で第2級アミンおよびホルマリンまたはパラホルムアルデヒドのごときアルデヒド系反応体と反応させて(マンニツヒ反応)、ヒドロキシステレン鎖を第3級アミノメチル化したグラフト共重合体を得る。この触媒として、通常アルカリ水溶液、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールあるいはテトラヒドロフラン等の極性溶媒が用いられる。第2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジアリルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン等のアミンあるいはピロニル、ピロリジン、イミダゾール、インドール、ピペリジン、モルホリン等の複素環アミン化合物あるいはジエタノールア

ミン、ジプロパノールアミン等のジアルカノールアミンが用いられる。第2級アミンとアルデヒド性反応体との仕込比はモル比にて $3/2 \sim 2/3$ が望ましく、両者のグラフト共重合体に対する仕込比は必要とするアミノメチル基の導入率に応じて調節される。本反応の温度は $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲が適当であり、好ましくは室温から 150°C の範囲で実施される。次いで、得られた第3級アミノメチル化グラフト共重合体をハロゲン化物あるいはジアルキル硫酸などにより第4級アンモニウム化して、第4級アンモニウム基の導入されたグラフト共重合体を得る。この際ハロゲン化物としてはたとえば炭素数が $1 \sim 20$ のハロゲン化(塩化、臭化あるいは硫化等)アルキル、ハロゲン化アルケニル、置換または未置換のハロゲン化ベンジル、ハロゲン化酢酸、ハロヒドリン等のモノハロゲン化物が用いられ、これらのモノハロゲン化物によつてグラフト共重合体に導入されている第3級アミノメチル基は4級化される。さらに、ハロゲン化物として、炭素数 $2 \sim 6$ のアルキル基を有する

ジハライド(たとえば $1,2$ -ジブロムエタン、 $1,4$ -ジブロムブタン等)、エーテル基を有するジハライド(たとえば、 $1,4$ -ジクロルジエチルエーテル)、フェニル基を有するジハライド(たとえば、 $1,4$ -ジクロル-p-キシレン)などのジハロゲン化物、エビハロヒドリン等も用いることができる。このようなハロゲン化物を用いた場合には第3級アミノメチル基が4級化されると同時に第4級アンモニウム基を介して架橋が起り、かく処理されたグラフト共重合体は網状構造となる。この第4級アンモニウム化反応は、通常用いられるハロゲン化物あるいはジアルキル硫酸の種類に応じて、アルコール、ケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドあるいはヘキサメチルリン酸トリアミド等の中から選択された溶媒の存在下に室温ないし 150°C の温度範囲で実施され、定量的に容易に進行する。なお、ハロゲン化物としてハロゲン化ベンジルを用いた場合には、通常 60°C 以下の反応温度では4級化が起るのみであるが、 60°C 以上の温

度では4級化と同時に架橋が起る。

上記のごときイオン交換基の導入処理においては、反応条件を選択することによつて、グラフト共重合体の鎖のヒドロキシステレン単位/個当りのイオン交換基の導入数を適宜調整することができるが、イオン交換基の導入数はヒドロキシステレン単位/個当り $0.5 \sim 2$ の範囲が適当であり好ましくは $1 \sim 2$ の範囲である。スルホン化の場合、たとえば硫酸処理を室温で 10 時間程度行なうとヒドロキシステレン単位/個当り約 1 個のスルホン基が導入され、クロルスルホン酸のような強力なスルホン化剤を用いる場合には、クロホルムあるいはジオキサン等の溶媒中で処理すればヒドロキシステレン単位/個当り約 2 個のスルホン基が導入され、イオン交換容量の大きい膜が得られる。また、第3級アミノメチル化とそれに続いて4級化する場合にも、第3級アミノメチル化の際の反応温度、圧力、グラフト共重合体に対する第2級アミンおよびアルデヒド性反応体の仕込比等の反応条件を制御することによつてヒド

ロキシステレン単位/個当り/1~2個の第3級アミノメチル基を導入することができる。

また、上記のごときイオン交換基の導入処理を行なうにあつて、グラフト共重合体をそのまま導入処理に供してもよいが、必要に応じて導入処理に先だつてグラフト共重合体に架橋化処理を施してもよい。これは、本発明で用いるグラフト共重合体が化学的に安定であり、またスルホン化や第3級アミノメチル化とそれに基づく架橋化が温和な条件下で速やかに進行するからである。上記架橋化処理としては、ホルムアルデヒド、フェノール、ゾールなどによる架橋やジエポキシサイド、ジイソシアナート、ジ炭化水素などのフェノール性不飽和基と反応性のある二官能性化合物による処理あるいは有機スルホン酸化合物による処理などが用いられる。

上記のごとくして得られた本発明のイオン交換膜は、良好な電気化学的性質を有し、かつ機械的強度、耐久性等が優れており、耐腐蝕性、耐アルカリ性などの化学的安定性も優れており、

らに炭酸酸-メタノール(1:4)溶液中で30分間加熱煮沸して加水分解して、グラフト率3.2%の無色透明でしなやかなパラヒドロキシステレン鎖がグラフトされたポリエチレンフィルムが得られた。

このものを9.6%硫酸中に室温で10時間浸漬した後引き上げ水洗して得られたフィルムは、イオン交換容量が2.48 meq/g(乾燥時)、0.5規定塩化ナトリウム水溶液中で測定した電気抵抗が1.3 Ω^{cm}、膜電位法によるイオン輸率は0.97であつた。また含水状態での引張り抗張力は0.7 kg/mm²であつた。

実施例2

厚さ0.1 mmのポリエチレンフィルムをガラスアンプル中に挿入し、次いで2.0重量%のバラアセトキシステレンモノマーを含むテトラヒドロフラン- α -ヘプタン(1:2)溶液を加えて、真空下に密封した。10⁵ rad/hrの γ 線を室温で10時間照射した後フィルムを取り出してアセトンで十分に洗淨してバラアセトキシステレンの単重合体を

海水の濃縮、脱塩などの電気透析用の膜として非常に有用なものである。

以下実施例によつてさらに本発明を説明するがこれらは単に例示であつて本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1

ガラス製H型セルの一方に厚さ0.05 mmのポリエチレンフィルムを入れ、他方には1.5重量%のバラアセトキシステレンモノマーを含むベンゼン-アセトン(2:1)溶液を入れ、真空下に密封した。モノマー溶液部を凍結させ、鉛板で十分に覆い、H型セルの全体を-30℃に冷却した状態で電子線加速器を使用し、加速電圧2 MeV、加速電流1 mAで電子線を1.6 Mrad、ポリエチレンフィルムに照射した。

照射後、モノマー溶液をフィルム側に移し、室温で24時間反応させた。反応後開封してフィルムを取り出し、アセトンで充分洗淨して恒量になるまで減圧乾燥した。反応前後の重量差から算出したグラフト率は4.3%であつた。このものをさ

を除き、^{恒量}真空になるまで減圧乾燥してグラフト率7.5%のフィルムを得た。このフィルムを炭酸酸-メタノール(1:4)溶液中で30分間加熱煮沸して加水分解しグラフト率5.6%のバラヒドロキシステレン鎖がグラフトされたフィルムを得た。このフィルムは無色透明のしなやかなものである。これを9.6%硫酸中に浸漬し50℃で5時間処理後引き上げ、水洗して得られたフィルムは無色透明でしなやかなものであつた。このフィルムのイオン交換容量は3.0 meq/g(乾燥時)、0.5規定塩化ナトリウム水溶液中で電気抵抗は2.3 Ω^{cm}、膜電位法によるイオン輸率は0.97であつた。また含水状態での引張り抗張力は0.5 kg/mm²であつた。

実施例3

厚さ0.05 mmのポリエチレンフィルムをガラスアンプル中に挿入し、次いで2.0重量%のバラヒドロキシステレンモノマーを含むアセトン- α -ヘプタン(1:4)溶液を加えて、真空下に密封した。10⁵ rad/hrの γ 線を室温で16時間照射した

後フィルムを取り出してメタノールで充分洗浄し、恒重になるまで減圧乾燥して、グラフト率16%のフィルムを得た。このフィルムを10%のクロルスルホン酸を含むジオキサン溶液中に浸漬し、50℃で4時間処理した。得られたフィルムは、イオン交換容量が2.32meq/g(乾)、電気抵抗が2.2Ω^{cm}、イオン輸率が0.94であり、引張り抗張力は0.5kg/mm²(湿)であつた。

実施例4

グラフト率40%のバラヒドロキシステレン側鎖がグラフトされたポリプロピレンフィルム(厚さ0.15mm)を実施例1と同様にして濃硫酸処理して得られた膜は、イオン交換容量が2.50meq/g(乾)、電気抵抗が2.3Ω^{cm}、イオン輸率が0.97であり、引張り抗張力は1.0kg/mm²(湿)であつた。

実施例5

グラフト率50%のメタヒドロキシステレン側鎖がグラフトされたポリエチレンフィルム(厚さ0.1mm)を濃硫酸中50℃で5時間処理して得ら

れた膜は、イオン交換容量が2.75meq/g(乾)、電気抵抗が1.1Ω^{cm}、イオン輸率が0.98であり、引張り抗張力は1.2kg/mm²(乾)および0.7kg/mm²(湿)であつた。

実施例6

実施例1と同様にして得られたグラフト率79%のバラヒドロキシステレン側鎖がグラフトされたポリエチレンフィルム(厚さ0.06mm)をパラホルムアルデヒド3.1g、ジメチルアミン5.4gおよびエタノール70mlの混合溶液中に浸漬し、85-90℃で10時間反応させてジメチルアミノメチル化した。

得られたジメチルアミノメチル化合物を異化メチルの10%を含むエタノール溶液中に浸し、室温で40時間反応させ、その後取り出してエタノールで充分洗浄した。得られた四級塩化合物は元素分析の結果フェノール核1個当り1.6個の塩基を含むポリカチオンであつた。

実施例1と同様にして測定した四級塩型イオン交換膜のイオン交換容量は2.62meq/g(湿)、電

気抵抗は0.5Ω^{cm}、イオン輸率は0.95であり、含水状態の引張り抗張力は0.8kg/mm²であつた。

実施例7

実施例6とまったく同様にして得られたジメチルアミノメチル化されたグラフトフィルムを1,4-ジブロムエタンの10%を含むエタノール溶液中に浸漬し室温で40時間反応させ、その後取り出してエタノールで充分洗浄した。得られた四級塩型イオン交換膜のイオン交換容量は2.51meq/g(湿)、電気抵抗は1.0Ω^{cm}、イオン輸率は0.96であり、含水状態の引張り抗張力は0.9kg/mm²であつた。

5. 添付書類の目録

- | | |
|---------------|---------------|
| (1) 明細書 | 1通 |
| 図面 | 1通 |
| (2) 願書副本 | 1通 |
| (3) 委任状 | 1通 |

6. 願記以外の発明者

住 所	埼玉県草加市花袋町732番地
氏 名	高橋 良 生
住 所	埼玉県草加市花袋町732番地
氏 名	浅 野 新 一
住 所	埼玉県北葛城郡草加町中3丁目13番地5号
氏 名	杉 下 朋 夫

特許出願人 丸善石油株式会社

代理人 沢 田 存 元